

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-297581

(43)Date of publication of application : 17.10.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
C09D 11/00
C09K 11/06
H05B 33/10
H05B 33/14

(21)Application number : 2002-097913

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing :

29.03.2002

(72)Inventor : NAITO KATSUYUKI

KIHARA NAOKO

HASEGAWA TSUTOMU

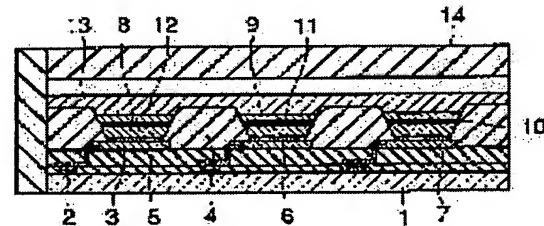
ENOMOTO SHINTARO

**(54) INK FOR HOLE INJECTION LAYER OF ORGANIC EL ELEMENT AND
MANUFACTURING METHOD OF THE SAME, MANUFACTURING METHOD OF
ORGANIC EL DISPLAY DEVICE, AND ORGANIC EL DISPLAY DEVICE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL display device using ink for a hole injection layer with excellent hole injection property, which hardly coagulates, and prolongs the life of the EL element.

SOLUTION: A plurality of cells, composed of the organic EL element comprising an anode, a cathode, a hole injection layer and a polymer light emitting layer arranged between the anode and the cathode, are two dimensionally arranged. The hole injection layer is formed by using aqueous ink in which, associated material of donor type molecule containing polythiophene derivative and acceptor type molecule containing polystyrene sulfonic acid derivative are dispersed, and of which, sulfuric acid ion density is 1 ppm or less, and the content of the component having molecular weight of 110,000 or less in terms of polystyrene sodium sulfonate at the aqueous gel permeation chromatogram measured by UV (254 nm) is less than 35% of total molecular weight.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An association body with an acceptor property molecule which contains a polystyrene sulfonate derivative with a donor nature child who contains a poly thiophene derivative underwater distributes, In drainage system gel permeation chromatogram which concentration of sulfate ion is 1 ppm or less, and was measured by UV (254 nm), by sodium-polystyrene-sulfonate conversion, a with a molecular weight of 110,000 or less ingredient, Ink for organic electroluminescence hole injection layers being 35% or less of overall-height molecular weight ingredients.

[Claim 2]Distribute an association body with an acceptor property molecule which contains a polystyrene sulfonate derivative with a donor nature child who contains a poly thiophene derivative underwater, and said ink by dialysis process or an ultrafiltration process. In drainage system gel permeation chromatogram which set concentration of sulfate ion in ink to 1 ppm or less, and was measured by UV (254 nm), by sodium-polystyrene-sulfonate conversion, a with a molecular weight of 110,000 or less ingredient, A manufacturing method of ink for organic electroluminescence hole injection layers considering it as 35% or less of overall-height molecular weight ingredients.

[Claim 3]A pixel characterized by comprising the following included two or more kinds so that a pixel of one kind of luminescent color or the luminescent color of an organic EL device may be different is arranged in two dimensions, In an organic EL device in which at least one luminescent color is shown manufacturing an organic electroluminescence display which has a hole injection layer, An association body of a donor nature child and an acceptor property molecule distributes underwater, and concentration of sulfate ion is 1 ppm or less, And in drainage system gel permeation chromatogram measured by UV (254 nm), by sodium-polystyrene-sulfonate conversion a with a molecular weight of 110,000 or less ingredient, A manufacturing method of an organic electroluminescence display forming said hole injection layer by applying ink for organic electroluminescence hole injection layers which is 35% or less of overall-height molecular weight ingredients with an inkjet method.

An anode.

A cathode.

A polymer luminous layer arranged between said anode and said cathode.

[Claim 4]A pixel characterized by comprising the following included two or more kinds so that a pixel of one kind of luminescent color or the luminescent color of an organic EL device may be different is arranged in two dimensions, Have an organic EL device in which at least one luminescent color is shown, and a hole injection layer said hole injection layer, An association body with an acceptor property molecule which contains a polystyrene sulfonate derivative with a donor nature child who contains a poly thiophene derivative underwater distributes, In drainage system gel permeation chromatogram which concentration of sulfate ion is 1 ppm or less, and was measured by UV (254 nm), by sodium-polystyrene-sulfonate conversion, a with a molecular weight of 110,000 or less ingredient, An organic electroluminescence display currently forming using ink for organic electroluminescence hole injection layers which is 35% or less of overall-height molecular weight ingredients.

An anode.

A cathode.

A polymer luminous layer arranged between said anode and said cathode.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]This invention relates to ink for organic electroluminescence hole injection layers used in order to produce a high-intensity and long lasting organic electroluminescence display and a manufacturing method for the same, the manufacturing method of the organic electroluminescence display using this ink, and an organic electroluminescence display.

[0002]

[Description of the Prior Art]These days, the electroluminescence (EL) element using the multilayer film of the organic matter attracts attention (for example, JP,63-264692,A, JP,63-295695,A, JP,1-243393,A, JP,1-245087,A). It roughly divides into an organic EL device, and there are two, the method of carrying out vacuum deposition of the low molecule, and producing it and the method of applying and producing a polymer solution. Large-area-izing is easy for the method of applying a polymer solution, and it is suitable for manufacturing the full color display of a high definition and a big screen especially by an ink jet process.

[0003]In order to make impressed electromotive force low in a polymer organic EL device, a hole injection layer is formed. This hole injection layer applies underwater the ink which the association body of a donor nature child and an acceptor property molecule distributed, and is formed in it. However, the formed element of low molecular weight was contained in this hole injection layer, and if it makes an element drive over a long period of time, as a result of the formed element of low molecular weight reaching to a polymer luminous layer and acting as a trap agent or a quencher by diffusion etc., there was a problem of leading to degradation of display properties.

[0004]In order that the ink in which the formed element of low molecular weight is contained may tend to cause condensation, In ink jet film production, worsened reproducibility of spreading, became a cause of failure, the surface smoothness of the film obtained was spoiled, or the precipitate formed by prolonged preservation became garbage, and there was further problem of spoiling the characteristic and the life of an organic EL device.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]It is hard to condense the purpose of this invention, and it is excellent in a hole injection, and there is in providing ink for organic electroluminescence hole injection layers which gives a long lasting organic EL device and a manufacturing method for the same, the manufacturing method of the organic electroluminescence display using this ink, and an organic electroluminescence display.

[0006]

[Means for Solving the Problem]Ink for organic electroluminescence hole injection layers concerning one mode of this invention, An association body with an acceptor property molecule which contains a polystyrene sulfonate derivative with a donor nature child who contains a poly thiophene derivative underwater distributes, Concentration of sulfate ion is 1 ppm or less, and a with a molecular weight of 110,000 or less ingredient is 35% or less of overall-height molecular weight ingredients in sodium-polystyrene-sulfonate conversion in drainage system gel permeation chromatogram measured by UV (254 nm).

[0007]A manufacturing method of ink for organic electroluminescence hole injection layers concerning this invention, Distribute an association body with an acceptor property molecule which contains a polystyrene sulfonate derivative with a donor nature child who contains a poly thiophene derivative underwater, and said ink by dialysis process or an ultrafiltration process. In drainage system gel permeation chromatogram which set concentration of sulfate ion in ink to 1 ppm or less, and was measured by UV (254 nm), a with a molecular weight of 110,000 or less ingredient is made into 35% or less of overall-height molecular weight ingredients by sodium-polystyrene-sulfonate conversion.

[0008]A manufacturing method of an organic electroluminescence display concerning other modes of this invention, An organic EL device with a polymer luminous layer arranged between an anode, a cathode, and said anode and said cathode, A pixel included two or more kinds so that a pixel of one kind of luminescent color may differ from the luminescent color is arranged in two dimensions, In an organic EL device in which at least one luminescent color is shown manufacturing an organic electroluminescence display which has a hole injection layer, An association body of a donor nature child and an acceptor property molecule distributes underwater, and concentration of sulfate ion is 1 ppm or less, And in drainage system gel permeation chromatogram measured by UV (254 nm), by sodium-polystyrene-sulfonate conversion a with a molecular weight of 110,000 or less ingredient, Said hole injection layer is formed by applying ink for organic electroluminescence hole injection layers which is 35% or less of overall-height molecular weight ingredients with an inkjet method.

[0009]An organic electroluminescence display concerning other modes of this invention, An organic EL device with a polymer luminous layer arranged between an anode, a cathode, and said anode and said cathode, A pixel included two or more kinds so that a pixel of one kind of luminescent color may differ from the luminescent color is arranged in two dimensions, Have an organic EL device in which at least one luminescent color is shown,

and a hole injection layer said hole injection layer, An association body with an acceptor property molecule which contains a polystyrene sulfonate derivative with a donor nature child who contains a poly thiophene derivative underwater distributes, In drainage system gel permeation chromatogram which concentration of sulfate ion is 1 ppm or less, and was measured by UV (254 nm), by sodium-polystyrene-sulfonate conversion, a with a molecular weight of 110,000 or less ingredient, It is formed using ink for organic electroluminescence hole injection layers which is 35% or less of overall-height molecular weight ingredients.

[0010]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, the embodiment of this invention is described, referring to drawings. The 1-pixel outline sectional view of the organic electroluminescence display concerning one embodiment of this invention is shown in drawing 1. Although explained with reference to drawing 1 below, an organic electroluminescence display concerning the embodiment of this invention and a manufacturing method for the same are not limited to this.

[0011]In drawing 1, the septum 4 which consists of insulating materials is formed in the transparent substrate 1 surface which has the insulation of glass etc. Each cell separated by the septum 4 is formed with the organic EL device in which one of the luminescent color is shown among three sorts of luminescent color (R, G, B). That is, three organic EL devices with which the transparent electrodes (for example, anode) 3, such as ITO, the electron hole transporting beds 5, 6, and 7, the polymer luminous layer 8, 9, or 10, the buffer layer 11, the cathode (counterelectrode) 12, and the silver electrode 13 were formed in the substrate 1 surface one by one are separated and formed of the septum 4. The material which, as for the polymer luminous layer 10, the material which, as for the polymer luminous layer 9, the material which the polymer luminous layer 8 shows red (R) luminescence as a dye molecule of a luminescence center shows luminescence of green (G) as a dye molecule of a luminescence center shows luminescence of blue (B) as a dye molecule of a luminescence center is used. These organic EL devices are connected with the transistor 2, respectively, and the sealing film 14 is further formed in the top layer.

[0012]1 pixel is formed of three cells formed with these three organic EL devices. A desired color is made to emit light from the polymer luminous layer 8, 9, or 10 with the transistor 2 by impressing voltage between the transparent electrode-counterelectrodes of one of organic EL devices suitably. That is, the electron in which the electron hole supplied from the transparent electrode 3 was supplied to the polymer luminous layer 8, 9, or 10 from the cathode 12 through the electron hole transporting beds 5, 6, and 7 reaches to the polymer luminous layer 8, 9, or 10 through the buffer layer 11. As a result, luminescence arises because an electron hole and an electron recombine in a polymer luminous layer, and it becomes possible to observe the color of this request from the transparent substrate 1 side. In arranging such a pixel in two dimensions, the organic electroluminescence display of this invention is producible.

[0013]In the embodiment of this invention, the ink which the association body of a donor

nature child and an acceptor property molecule distributed underwater is used as ink for organic electroluminescence hole injection layers. As for a donor nature child, it is preferred that it is a poly thiophene derivative, and, as for an acceptor property molecule, it is preferred that it is a polystyrene sulfonate derivative. Specifically as a donor nature child, conductive polymers, such as a polythiophene, poly aniline, and polypyrrole, are preferred. Poly (3, 4 **JIARUKOKISHI thiophene) with still less optical absorption in a visible range as a donor nature child is more preferred. As an acceptor property molecule, acidic macromolecules, such as polyacrylic acid and polystyrene sulfonate, are preferred.

[0014]It is thought that the polymer of the multicharged ion and low molecular weight like sulfate ion contained in such ink for organic electroluminescence hole injection layers becomes a trigger of condensation. these -- small -- in order that a **** molecular weight ingredient may tend to cause migration and may work as charge trapping or a quencher within the produced organic EL device, it becomes a cause which shortens a life.

[0015]Then, in the embodiment of this invention, the concentration of sulfate ion uses the ink which is 1 ppm or less. Sulfate ion can be measured by ion chromatography GUFI.

[0016]In the embodiment of this invention, a with a molecular weight of 110,000 or less ingredient uses the ink which is 35% or less of overall-height molecular weight ingredients by sodium-polystyrene-sulfonate conversion in the drainage system gel permeation chromatogram measured by UV (254 nm). If it has another way of speaking, in the above-mentioned gel permeation chromatogram, elution time will use the ink whose ingredient for 16 minutes or more is 35% or less among overall-height molecular weight ingredients. The molecular weight 110,000 corresponds in elution time 16 minutes by sodium-polystyrene-sulfonate conversion. In gel permeation chromatogram, elution time is as short as the amount ingredient of polymers, and, in a low molecular weight constituent, elution time becomes long. The measuring condition of gel permeation chromatogram is as follows, and shows the value about measurement on the conditions altogether hereafter.

[0017]Measuring condition: Drainage system gel permeation chromatographic column, +0.1 mol of eluate:methanol [water +] (10 volume %) Na_2SO_4 , and deployment flow:1-ml part [for /], column temperature:40 **, and detector:UV (254 nm). A drainage system gel permeation chromatographic column is [trade name TSKgel(it is substrate about vinyl polymer) x2]. Alpha-M Guarantee theoretical plate number:7000TP/[the particle diameter of 13 microns, column:7.8 mm inside diameter x30 cm in length, and] 30cm. By measurement, it is guard column TSKguardcolumnalpha. With 6mm inside diameter x4 cm in length.

[0018]In the embodiment of this invention, it is more preferred that elution time is [the ingredient for 16 minutes or more] 30% or less among overall-height molecular weight ingredients, and it is still more preferred that it is 25% or less. However, since spreading performance will fall if less than 15%, it is not desirable.

[0019]In the process in which this invention persons perform dialysis of the ink for organic electroluminescence hole injection layers which is a moisture powder system, or refining by

an ultrafiltration, it found out that the life of the organic EL device produced using such ink was extended that it is hard to condense the ink which fulfills the above-mentioned conditions.

[0020]The manufacturing method of the ink for organic electroluminescence hole injection layers of this invention, Distribute an association body with the acceptor property molecule which contains a polystyrene sulfonate derivative with the donor nature child who contains a poly thiophene derivative underwater, and said ink by the dialysis process or an ultrafiltration process. In the drainage system gel permeation chromatogram which set concentration of the sulfate ion in ink to 1 ppm or less, and was measured by UV (254 nm), a with a molecular weight of 110,000 or less ingredient is made into 35% or less of overall-height molecular weight ingredients by sodium-polystyrene-sulfonate conversion.

[0021]Especially in this, a dialysis process is preferred. Although 12000 or more are preferred as for the cut off molecular weight of permeable membrane or ultrafiltration membrane, it is effective, if it is a case where ink is comparatively used within a short period of time even if a cut off molecular weight is about 3000. These methods may be combined.

[0022]In the manufacturing method of the organic electroluminescence display concerning the embodiment of this invention, a hole injection layer is formed by applying the ink for organic electroluminescence hole injection layers mentioned above with an inkjet method. Unlike a spin coat etc., ink jet spreading is dramatically sensitive to ink viscosity. Since the viscosity of ink will change if condensation of an ingredient, etc. occur into ink, the reproducibility of spreading film production is spoiled and it also becomes a cause of device failures, such as plugging of a nozzle. Therefore, a merit is dramatically large, if it is hard to condense an ingredient and can apply with an inkjet method for a long period of time using stable ink.

[0023]In the organic electroluminescence display concerning the embodiment of this invention, since it is formed using stable ink without condensation of a hole injection layer, pixel dispersion and a defect can be lessened. Since there is little migration of a low molecular weight constituent, it is long-life. For this reason, the organic electroluminescence display concerning the embodiment of this invention is effective in especially a thing with a big display screen of 10 inches or more of vertical angles.

[0024]In the embodiment of this invention, as for the thickness of a hole injection layer, 2-100 nm is preferred, and its 10-50 nm is more preferred. If the thickness of a hole injection layer is thinner than 2 nm, a uniform film will not be obtained, and if thicker than 100 nm, while absorption will arise in visible light, driver voltage becomes high a little.

[0025]As for the thickness of a polymer luminous layer, in the embodiment of this invention, about 10 nm - 200 nm are desirable. When the thickness of a polymer luminous layer is thicker than 200 nm, there is a possibility that the electron or electron hole which had to make driver voltage high and was poured in may be deactivated, the recombination probability of an electronic-electron hole may fall, and the luminous efficiency of a polymer

luminous layer may fall. When thinner than 10 nm, uniform film production becomes difficult and there is a possibility that the luminescence for every element may show dispersion.

[0026]In the embodiment of this invention, although a conductive material is used for an anode or a cathode, as for the electrode arranged at the light-emitting surface side, transparent electrodes, such as ITO, are used. Although the substrate in particular with which an organic EL device is formed is not limited, when using the substrate side as a light-emitting surface, transparency boards, such as glass, are used.

[0027]

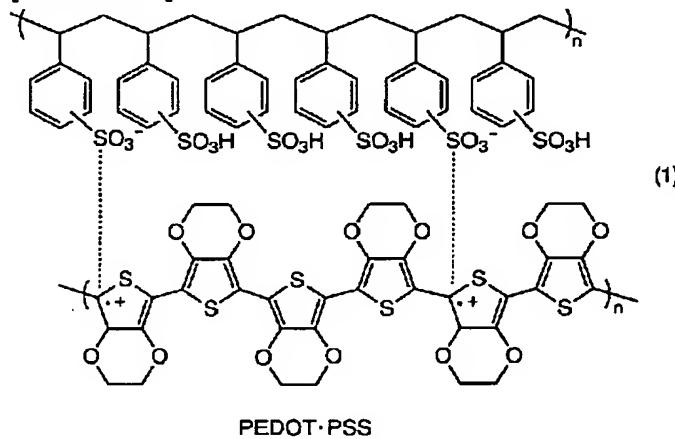
[Example]Hereafter, the example of this invention is described.

[0028]As shown in example 1 drawing 2, each pixel (the size of 1 pixel is 100 micrometer around) is formed with a monochromatic organic EL device, and the example which produced the organic electroluminescence display of 2.5 inch around is explained.

[0029]First, the following preliminary experiments were conducted on the ink for electron hole transporting beds. As ink used in order to form an electron hole transporting bed, the ink raw material (Beyer company make and PEDOT ink CH8000) containing the PEDOT-PSS compound shown with a chemical formula (1) was used.

[0030]

[Formula 1]



[0031]This ink raw material was processed by the method shown in Table 1 (A-F), and ink (A-F) was manufactured. The ingredient for which a cut off molecular weight does not penetrate the permeable membrane of 12000 among formed elements is contained in these ink not less than 50%. The gel permeation chromatogram of the ink A is shown in drawing 3.

[0032]For comparison, the above-mentioned ink raw material was processed by the method shown in Table 1 (G-J), and ink (G-J) was manufactured. The gel permeation chromatogram of the ink G is shown in drawing 4.

[0033]In order to see the preservation stability of the obtained ink, it was neglected for one week at 50 **, and bigger floc was seen whether made or not by light scattering. In the ink of A-F, bigger floc was not observed but the result checked the stable thing. On the other

hand, in the ink of G and H, bigger floc was observed and the unstable thing was checked.

[0034]

[Table 1]

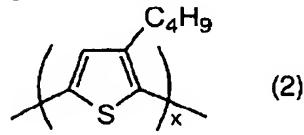
インク	製造方法	硫酸イオン濃度 (ppm)	溶出時間が16分以上 の成分比(%)
A	分画分子量12000の透析膜を用いて7日間透析	0.4	24
B	分画分子量12000の透析膜を用いて5日間透析	0.4	26
C	分画分子量12000の限外濾過膜を用いて限外濾過した後希釈	1.0	32
D	分画分子量12000の透析膜を用いて30日間透析	0.3	14
E	分画分子量20000の透析膜を用いて5日間透析	0.3	17
F	分画分子量5000の透析膜を用いて2週間透析	0.3	35
G	原液を3倍に希釈	10	36
H	Gとは異なるロットの原液を3倍に希釈	8	30
I	Gのインクを分画分子量1200の透析膜を用いて半日間透析後希釈	2	32
J	G、Hとは異なるロットの原液を3倍希釈後、分画分子量5000の透析膜を用いて1日間透析	0.8	38

[0035]The display was produced as follows using each of above-mentioned ink for hole injection layers. On the glass substrate 1, ITO (indium ****- oxide) which is a transparency electrical conducting material as the anode 3 was produced by 50 nm of thickness. The septum 4 was formed in the shape of a lattice by the photoresist process. Next, the electron hole transporting bed 5 of about 20 nm of thickness was produced with the inkjet method using either of ink (A-J).

[0036]The polymer luminous layer 8 was produced with the inkjet method using poly (3-alkyl thiophene) (poly[3-alkylthiophene]-AT) of the red light shown with a chemical formula (2) as a material of the polymer luminous layer 8.

[0037]

[Formula 2]



PAT(R)

[0038]LiF about 3 nm thick was formed by sputtering as the buffer layer 11. Moreover, Ca (calcium) about 100 nm thick was formed as the cathode 12, and the silver electrode 13 about 300 nm thick was further formed on it. The sealing film 14 was formed in the

outermost surface, and each pixel was closed.

[0039]When ink A-F was used, a jam did not arise in an ink jet nozzle while producing an electron hole transporting bed with an inkjet method. On the other hand, when ink G-I is used, in the film production second half of the electron hole transporting bed by an inkjet method, in a nozzle, seemingly the jam arose and high tension is needed by making the specified quantity project.

[0040]The initial luminance at the time of making the organic electroluminescence display produced as mentioned above drive with the current density of $20\text{mA}/\text{cm}^2$ and a luminosity reduction-by-half life are shown in Table 2. It turned out that each organic electroluminescence display of A-F which formed the electron hole transporting bed using ink A-F has a reduction-by-half life of 10000 hours or more. On the other hand, it turned out that a luminosity reduction-by-half life cannot reach in 10000 hours, but the organic electroluminescence display of G-J which formed the electron hole transporting bed using ink G-J is a short life.

[0041]

[Table 2]

インク	初期輝度 [Cd/m ²]	輝度半減寿命 [h]
A	600	16000
B	570	13000
C	620	11000
D	560	10000
E	630	12000
F	600	11000
G	620	1000
H	600	2000
I	600	5000
J	530	7000

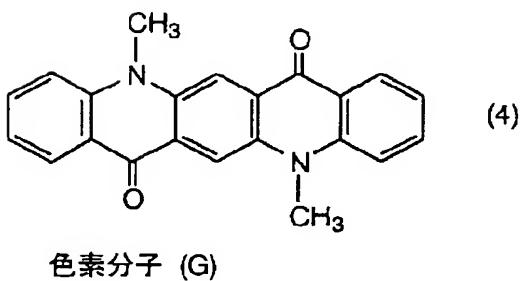
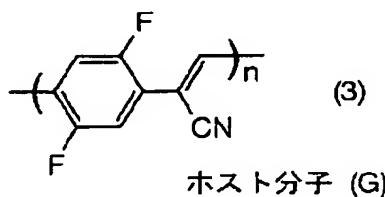
[0042]In example 2 this example, the organic electroluminescence display of three colors shown in drawing 1 as follows was produced. On the glass substrate 1, ITO (indium ****-oxide) which is a transparency electrical conducting material as the anode 3 was produced by 50 nm of thickness. The septum 4 was formed in the shape of a lattice by the photoresist process. Next, the ink B of Table 1 was used for the hole injection layers 5 and 6, the ink D of Table 1 was used for the hole injection layer 7, and the film was produced to 20-nm thickness with the inkjet method, respectively.

[0043]The polymer luminous layer 8 was produced with the inkjet method using the poly (3-alkyl thiophene) (poly[3-alkylthiophene]-AT) which emits light in the red shown with a chemical formula (2) like Example 1 as a material of the polymer luminous layer 8.

[0044]The polymer luminous layer 9 of green emission was produced for the compound shown with the chemical formula (4) which is a dye molecule of a luminescence center in the compound shown with the chemical formula (3) which is a host molecule as a material of the polymer luminous layer 9 with the inkjet method using 0.5wt% of the doped thing.

[0045]

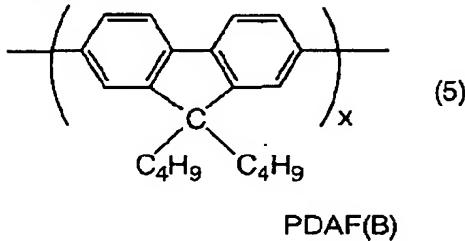
[Formula 3]



[0046]The polymer luminous layer 10 of blue light was produced with the inkjet method using the poly (9,9'-dialkyl fluorene) (poly[9 and 9'-dialkylfluorene]-DAF) which is shown with a chemical formula (5) as a material of the polymer luminous layer 10 and which emits light blue.

[0047]

[Formula 4]



[0048]LiF about 3 nm thick was formed by sputtering as the buffer layer 11. Moreover, Ca (calcium) about 100 nm thick was formed as the cathode 12, and the silver electrode 13 about 300 nm thick was further formed on it. The sealing film 14 was formed in the outermost surface, and each pixel was closed.

[0049]The luminosity reduction-by-half life at the time of making this organic electroluminescence display drive with the current density of 20 mA/cm² was 12000 hours.

[0050]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above, according to this invention, ink for organic electroluminescence hole injection layers which gives a long lasting organic EL device that it excels in hole-injection nature and is hard to condense and a manufacturing method for the same, the manufacturing method of an organic electroluminescence display, and an organic electroluminescence display can be provided.

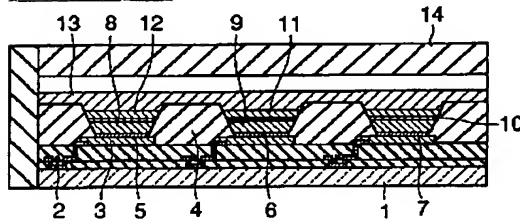
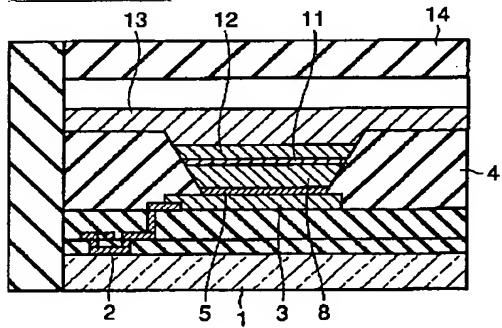
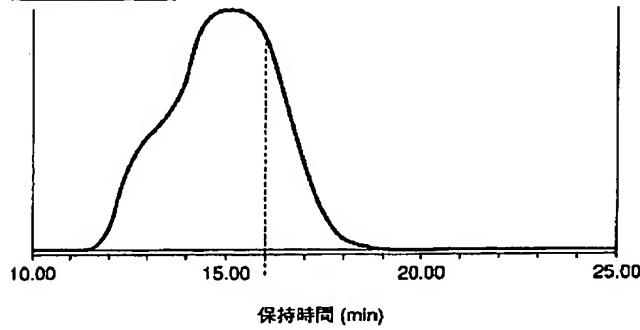
[Translation done.]

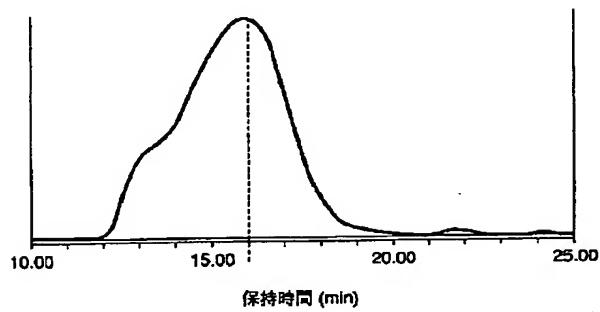
*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]**[Drawing 2]****[Drawing 3]****[Drawing 4]**



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-297581

(P2003-297581A)

(43)公開日 平成15年10月17日 (2003.10.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 05 B 33/22		H 05 B 33/22	D 3 K 0 0 7
C 09 D 11/00		C 09 D 11/00	4 J 0 3 9
C 09 K 11/06	6 9 0	C 09 K 11/06	6 9 0
H 05 B 33/10		H 05 B 33/10	
33/14		33/14	A
		審査請求 有	請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願2002-97913(P2002-97913)

(22)出願日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 内藤 勝之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 木原 尚子

埼玉県深谷市幡屋町一丁目9番地2 株式会社東芝深谷工場内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

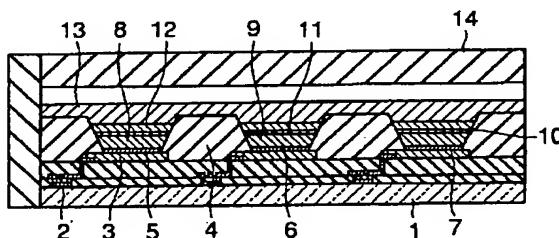
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機EL正孔注入層用インクおよびその製造方法、有機EL表示装置の製造方法、ならびに有機EL表示装置

(57)【要約】

【課題】 凝集しにくく、かつ正孔注入に優れ、長寿命の有機EL素子を与える有機EL正孔注入層用インクを用いた有機EL表示装置を提供する。

【解決手段】 アノードと、カソードと、これらの間に配置された正孔注入層およびポリマー発光層とを有する有機EL素子で形成された複数のセルが二次元的に配列されており、正孔注入層が、水中にポリチオフェン誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が分散し、硫酸イオンの濃度が1 ppm以下であり、かつUV (254 nm) で測定された水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万以下の成分が、全高分子量成分のうちの35%以下であるインクを用いて形成されている有機EL表示装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】水中にポリチオフェン誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が分散し、硫酸イオンの濃度が1 ppm以下であり、かつUV(254 nm)で測定された水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万以下の成分が、全高分子量成分のうちの35%以下であることを特徴とする有機EL正孔注入層用インク。

【請求項2】水中にポリチオフェン誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体を分散させ、前記インクを透析工程または限外済過工程により、インク中の硫酸イオンの濃度を1 ppm以下とし、かつUV(254 nm)で測定された水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万以下の成分を、全高分子量成分のうちの35%以下とすることを特徴とする有機EL正孔注入層用インクの製造方法。

【請求項3】アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有した有機EL素子の、1種類の発光色の画素または発光色が異なるよう複数種類含む画素を二次元的に配列し、少なくとも1つの発光色を示す有機EL素子が正孔注入層を有する有機EL表示装置を製造するにあたり、水中にドナー性分子とアクセプタ性分子との会合体が分散し、硫酸イオンの濃度が1 ppm以下であり、かつUV(254 nm)で測定された水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万以下の成分が、全高分子量成分のうちの35%以下である有機EL正孔注入層用インクをインクジェット方式によって塗布することにより、前記正孔注入層を形成することを特徴とする有機EL表示装置の製造方法。

【請求項4】アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有した有機EL素子の、1種類の発光色の画素または発光色が異なるよう複数種類含む画素が二次元的に配列されており、少なくとも1つの発光色を示す有機EL素子は正孔注入層を有し、前記正孔注入層は、水中にポリチオフェン誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が分散し、硫酸イオンの濃度が1 ppm以下であり、かつUV(254 nm)で測定された水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万以下の成分が、全高分子量成分のうちの35%以下である有機EL正孔注入層用インクを用いて形成されることを特徴とする有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高輝度、長寿命の有機EL表示装置を作製するために用いられる有機EL正孔注入層用インクおよびその製造方法、このインクを用いた有機EL表示装置の製造方法、ならびに有機EL表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、有機物の多層膜を用いたエレクトロルミネセンス(EL)素子が注目されている(例えば、特開昭63-264692号、特開昭63-295695号、特開平1-243393号、特開平1-245087号)。有機EL素子には大きく分けて、低分子を真空蒸着して作製する方法と、ポリマー溶液を塗布して作製する方法の二つがある。ポリマー溶液を塗布する方法は大面积化が容易であり、特にインクジェットプロセスにより高精細、大画面のフルカラーディスプレイを製造するのに適している。

【0003】ポリマー有機EL素子において印加電圧を低くするために正孔注入層が設けられる。この正孔注入層は、水中にドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体が分散したインクを塗布して形成されている。しかしながら、この正孔注入層には低分子量の固形成分が含まれており、それが長期間にわたって素子を駆動させると低分子量の固形成分が拡散などによってポリマー発光層まで達し、トラップ剤や消光剤として作用する結果、表示特性の劣化につながるという問題があった。

【0004】また、低分子量の固形成分が含まれているインクは凝集を起こしやすいため、インクジェット製膜において塗布の再現性を悪くしたり故障の原因となったり、得られる膜の平坦性を損ねたり、長期間の保存により生じた沈殿がゴミとなったりして、有機EL素子の特性や寿命を損なうというさらなる問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、凝集にくく、かつ正孔注入に優れ、長寿命の有機EL素子を与える有機EL正孔注入層用インクおよびその製造方法、このインクを用いた有機EL表示装置の製造方法、ならびに有機EL表示装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の一態様に係る有機EL正孔注入層用インクは、水中にポリチオフェン誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が分散し、硫酸イオンの濃度が1 ppm以下であり、かつUV(254 nm)で測定された水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万以下の成分が、全高分子量成分のうちの35%以下である。

【0007】本発明に係る有機EL正孔注入層用インクの製造方法は、水中にポリチオフェン誘導体を含むドナ

一性分子とポリスチレンスルホン酸誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体を分散させ、前記インクを透析工程または限外済過工程により、インク中の硫酸イオンの濃度を1 ppm以下とし、かつUV(254 nm)で測定された水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万以下の成分を、全高分子量成分のうちの35%以下とすることを特徴とする。

【0008】本発明の他の態様に係る有機EL表示装置の製造方法は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有した有機EL素子の、1種類の発光色の画素または発光色が異なるよう複数種類含む画素を二次元的に配列し、少なくとも1つの発光色を示す有機EL素子が正孔注入層を有する有機EL表示装置を製造するにあたり、水中にドナー性分子とアクセプタ性分子との会合体が分散し、硫酸イオンの濃度が1 ppm以下であり、かつUV(254 nm)で測定された水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万以下の成分が、全高分子量成分のうちの35%以下である有機EL正孔注入層用インクをインクジェット方式によって塗布することにより、前記正孔注入層を形成することを特徴とする。

【0009】本発明の他の態様に係る有機EL表示装置は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有した有機EL素子の、1種類の発光色の画素または発光色が異なるよう複数種類含む画素が二次元的に配列されており、少なくとも1つの発光色を示す有機EL素子は正孔注入層を有し、前記正孔注入層は、水中にポリチオフェン誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸誘導体を含むアクセプタ性分子との会合体が分散し、硫酸イオンの濃度が1 ppm以下であり、かつUV(254 nm)で測定された水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万以下の成分が、全高分子量成分のうちの35%以下である有機EL正孔注入層用インクを用いて形成されている。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。図1に本発明の一実施形態に係る有機EL表示装置の1画素の概略断面図を示す。以下においては図1を参考して説明するが、本発明の実施形態に係る有機EL表示装置およびその製造方法はこれに限定されるものではない。

【0011】図1において、ガラスなどの絶縁性を有する透明基板1表面に絶縁性材料からなる隔壁4が形成されている。隔壁4で分離された各セルは3種の発光色(R、G、B)のうちいずれかの発光色を示す有機EL素子で形成されている。すなわち、基板1表面にITO

などの透明電極(例えばアノード)3、正孔輸送層5、6、7、ポリマー発光層8、9または10、バッファ層11、カソード(対向電極)12、銀電極13が順次形成された3つの有機EL素子が隔壁4によって分離・形成されている。ポリマー発光層8は発光中心の色素分子として赤(R)の発光を示す材料が、ポリマー発光層9は発光中心の色素分子として緑(G)の発光を示す材料が、ポリマー発光層10は発光中心の色素分子として青(B)の発光を示す材料が使用されている。これらの有機EL素子はそれぞれトランジスタ2と接続されており、さらに最上層には封止膜14が形成されている。

【0012】これらの3つの有機EL素子で形成された3つのセルによって1画素が形成されている。トランジスタ2によって、適宜いすれかの有機EL素子の透明電極-対向電極間に電圧を印加することで、ポリマー発光層8、9または10から所望の色を発光させる。即ち、透明電極3から供給された正孔は正孔輸送層5、6、7を通してポリマー発光層8、9または10へ、カソード12から供給された電子はバッファ層11を通してポリマー発光層8、9または10へ達する。その結果、ポリマー発光層中で正孔と電子が再結合することで発光が生じ、透明基板1側からこの所望の色を観測することができる。このような画素を2次元的に配列することで、本発明の有機EL表示装置を作製することができる。

【0013】本発明の実施形態においては、有機EL正孔注入層用インクとして、水中にドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体が分散したインクを使用する。ドナー性分子はポリチオフェン誘導体であることが好ましく、アクセプタ性分子はポリスチレンスルホン酸誘導体であることが好ましい。具体的には、ドナー性分子としてはポリチオフェン、ポリアニリン、ポリビロールなどの導電性高分子が好ましい。さらにドナー性分子としては、可視域での光吸収が少ない、ポリ(3,4-ジアルコキシチオフェン)がより好ましい。アクセプタ性分子としてはポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸などの酸性高分子が好ましい。

【0014】このような有機EL正孔注入層用インク中に含まれる硫酸イオンのような多価イオンや低分子量のポリマーは、凝集の引き金になると考えられる。またこれら小さな分子量成分は作製した有機EL素子内でマイグレーションを起こしやすく、電荷トラップや消光剤として働くため、寿命を短くする原因となる。

【0015】そこで、本発明の実施形態においては、硫酸イオンの濃度が1 ppm以下であるインクを使用する。なお、硫酸イオンはイオンクロマトグラフィにより測定できる。

【0016】さらに、本発明の実施形態においては、UV(254 nm)で測定される水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナト

リウム換算で分子量11万以下の成分が、全高分子量成分のうちの35%以下であるインクを使用する。別の言い方をすれば、上記ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいて、全高分子量成分のうち溶出時間が16分以上の成分が35%以下であるインクを使用する。ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万が、溶出時間16分に相当する。なお、ゲルバーミエーションクロマトグラムでは高分子量成分ほど溶出時間が短く、低分子量成分ほど溶出時間が長くなる。ゲルバーミエーションクロマトグラムの測定条件は次の通りであり、以下、全て同条件での測定についての値を示す。

【0017】測定条件：水系ゲルバーミエーションクロマトカラム、溶出液：水+メタノール（10体積%）+0.1モルNa₂SO₄、展開流量：1ml/分、カラム温度：40°C、検出器：UV（254nm）。水系ゲルバーミエーションクロマトカラムは、商品名TSKgel（ビニルポリマーを基材）×2本 α-M 粒子径13ミクロン、カラム：7.8mm内径×長さ30cm、保証理論段数：7000TP/30cm。測定では、ガードカラムTSKguardcolumnα 6mm内径×長さ4cm付き。

【0018】本発明の実施形態においては、全高分子量成分のうち溶出時間が16分以上の成分が30%以下であることがより好ましく、25%以下であることがさらに好ましい。しかしながら、15%より少ないと塗布性能が低下するため好ましくない。

【0019】本発明者らは、水分散系である有機EL正孔注入層用インクの透析もしくは限外済過による精製作業を行う過程において、上記条件を満たすインクは凝集しにくく、かつそのようなインクを用いて作製した有機EL素子の寿命が伸びることを見出した。

【0020】本発明の有機EL正孔注入層用インクの製造方法は、水中にポリチオフェン誘導体を含むドナー性分子とポリスチレンスルホン酸誘導体を含むアセブタニン分子との会合体を分散させ、前記インクを透析工程または限外済過工程により、インク中の硫酸イオンの濃度を1ppm以下とし、かつUV（254nm）で測定された水系ゲルバーミエーションクロマトグラムにおいてポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算で分子量11万以下の成分を全高分子量成分のうちの35%以下とすることを特徴とする。

【0021】この中では透析工程が特に好ましい。透析膜または限外済過膜の分画分子量は12000以上が好ましいが、分画分子量が3000程度であっても比較的短期間にインクが使用される場合であれば効果はある。またこれらの方法は組み合わせてもよい。

【0022】本発明の実施形態に係る有機EL表示装置の製造方法においては、上述した有機EL正孔注入層用インクをインクジェット方式によって塗布することによ

り、正孔注入層を形成する。インクジェット塗布は、スピンドルコートなどと異なり、インク粘度に非常に敏感である。インク中において成分の凝集などが起きるとインクの粘度が変化するため、塗布膜の再現性が損なわれるし、ノズルの詰まりなど装置故障の原因にもなる。したがって、成分が凝集しにくく、長期間安定なインクを用いてインクジェット方式によって塗布することができれば、非常にメリットが大きい。

【0023】本発明の実施形態に係る有機EL表示装置では、正孔注入層が凝集のない安定なインクを用いて形成されているので、画素ばらつきや欠陥を少なくすることができます。また、低分子量成分のマイグレーションが少ないため、寿命も長い。このため、本発明の実施形態に係る有機EL表示装置は、対角10インチ以上の大きな表示画面を持つものに特に有効である。

【0024】本発明の実施形態において、正孔注入層の厚さは2~100nmが好ましく、10~50nmがより好ましい。正孔注入層の厚さが2nmより薄いと均一な膜が得られず、また100nmより厚いと可視光に吸収が生じるとともに駆動電圧が若干高くなる。

【0025】本発明の実施形態において、ポリマー発光層の厚さは約10nm~200nmが望ましい。ポリマー発光層の厚さが200nmよりも厚いと、駆動電圧を高くしなければならず、また注入された電子または正孔が失活して電子-正孔の再結合確率が低下し、ポリマー発光層の発光効率が低下するおそれがある。10nmよりも薄いと、均一な膜が困難となり、素子ごとの発光性にばらつきが生じるおそれがある。

【0026】本発明の実施形態において、アノードまたはカソードには導電性材料が使用されるが、発光面側に配置される電極はITOなどの透明電極が使用される。有機EL素子が形成される基板は特に限定されないが、基板側を発光面として使用する場合、ガラスなどの透明性基板が使用される。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

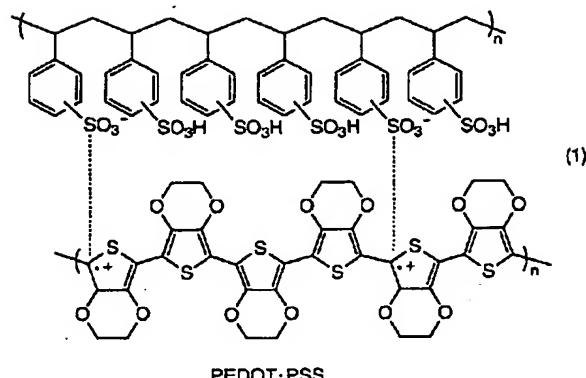
【0028】実施例1

図2に示すように、単色の有機EL素子で各画素（1画素のサイズは100μm四方）を形成し、2.5インチ四方の有機EL表示装置を作製した例について説明する。

【0029】まず、正孔輸送層用インクについて以下のような予備的な実験を行った。正孔輸送層を形成するために用いるインクとして、化学式（1）で示されるPEDOT・PSS化合物を含むインク原料（バイエル社製、PEDOTインク CH8000）を用いた。

【0030】

【化1】



PEDOT-PSS

【0031】このインク原料を表1（A～F）に示す方法で処理してインク（A～F）を製造した。これらのインクには、固形成分のうち分画分子量が12000の透析膜を透過しない成分が50%以上含まれている。また、図3にインクAのゲルバーミエーションクロマトグラムを示す。

【0032】比較のために、上記のインク原料を表1（G～J）に示す方法で処理してインク（G～J）を製造した。また、図4にインクGのゲルバーミエーション

クロマトグラムを示す。

【0033】得られたインクの保存安定性を見るため、50°Cで1週間放置し、光散乱により、より大きな凝集体ができるかどうかを見た。その結果、A～Fのインクではより大きな凝集体は観測されず、安定であることが確認された。一方、G、Hのインクではより大きな凝集体が観測され不安定であることが確認された。

【0034】

【表1】

インク	製造方法	硫酸イオン濃度 (ppm)	溶出時間が16分以上の成分比 (%)
A	分画分子量12000の透析膜を用いて7日間透析	0.4	24
B	分画分子量12000の透析膜を用いて5日間透析	0.4	26
C	分画分子量12000の限外濾過膜を用いて限外濾過した後希釈	1.0	32
D	分画分子量12000の透析膜を用いて30日間透析	0.3	14
E	分画分子量20000の透析膜を用いて5日間透析	0.3	17
F	分画分子量5000の透析膜を用いて2週間透析	0.3	35
G	原液を3倍に希釈	10	36
H	Gとは異なるロットの原液を3倍に希釈	8	30
I	Gのインクを分画分子量1200の透析膜を用いて半日間透析後希釈	2	32
J	G、Hとは異なるロットの原液を3倍希釈後、分画分子量5000の透析膜を用いて1日間透析	0.8	38

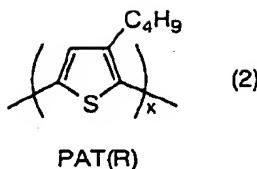
【0035】上記の各正孔注入用インクを用い、以下のようにして表示装置を作製した。ガラス基板1上に、アノード3として透明性導電材料であるITO（インジウム-チン-オキサイド）を膜厚50nmで製膜した。また、フォトレジストプロセスにより隔壁4を格子状に形成した。次に、インク（A～J）のいずれかを用い、インクジェット方式によって膜厚約20nmの正孔輸送

層5を製膜した。

【0036】ポリマー発光層8の材料として化学式(2)で示される赤色発光のポリ(3-アルキルチオフェン)（poly[3-alkylthiophene]：PAT）を用い、インクジェット方式によってポリマー発光層8を製膜した。

【0037】

【化2】



【0038】バッファ層11として厚さ約3nmのLiFをスパッタリングにより形成した。その上に、カソード12として厚さ約100nmのCa(カルシウム)を形成し、さらにその上に厚さ約300nmの銀電極13を形成した。最表面に封止膜14を形成して各画素を封止した。

【0039】なお、インクA～Fを用いた場合、インクジェット方式により正孔輸送層を製膜する途中でインクジェットノズルにつまりが生じることはなかった。一方、インクG～Iを用いた場合、インクジェット方式による正孔輸送層の製膜後半においてはノズル内につまりが生じたらしく、所定量を突出させるのにより高電圧が必要となった。

【0040】以上のようにして作製された有機EL表示装置を20mA/cm²の電流密度で駆動させた時の初期輝度、輝度半減寿命を表2に示す。インクA～Fを用いて正孔輸送層を形成したA～Fの有機EL表示装置はいずれも、10000時間以上の半減寿命を有することがわかった。一方、インクG～Jを用いて正孔輸送層を形成したG～Jの有機EL表示装置は、輝度半減寿命が10000時間にも達せず、短寿命であることがわかった。

【0041】

【表2】

インク	初期輝度 [Cd/m ²]	輝度半減寿命 [h]
A	600	16000
B	570	13000
C	620	11000
D	560	10000
E	630	12000
F	600	11000
G	620	1000
H	600	2000
I	600	5000
J	530	7000

【0042】実施例2

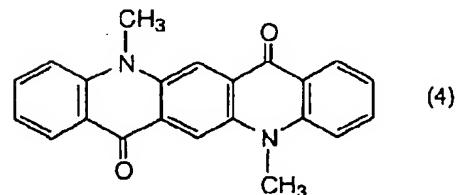
本実施例では以下のようにして、図1に示す3色の有機EL表示装置を作製した。ガラス基板1上に、アノード3として透明性導電材料であるITO(インジウム-チン-オキサイド)を膜厚50nmで製膜した。また、フォトレジストプロセスにより隔壁4を格子状に形成した。次に、正孔注入層5、6には表1のインクBを、正孔注入層7には表1のインクDを用い、それぞれインクジェット方式により20nmの膜厚に製膜した。

【0043】ポリマー発光層8の材料として実施例1と同様に化学式(2)で示される赤色に発光するポリ(3-アルキルチオフェン)(poly[3-alkylthiophene]:PAT)を用い、インクジェット方式によってポリマー発光層8を製膜した。

【0044】ポリマー発光層9の材料としてホスト分子である化学式(3)で示される化合物中に、発光中心の色素分子である化学式(4)で示される化合物を0.5wt%のドーピングしたもの用い、インクジェット方式によって緑色発光のポリマー発光層9を製膜した。

【0045】

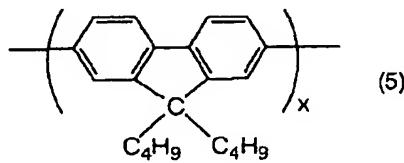
【化3】



【0046】ポリマー発光層10の材料として化学式(5)で示される青色に発光するポリ(9,9'-ジアルキルフルオレン)(poly[9,9'-dialkylfluorene]:PDAF)を用い、インクジェット方式によって青色発光のポリマー発光層10を製膜した。

【0047】

【化4】



【0048】バッファ層11として厚さ約3nmのLiFをスパッタリングにより形成した。その上に、カソード12として厚さ約100nmのCa(カルシウム)を形成し、さらにその上に厚さ約300nmの銀電極13を形成した。最表面に封止膜14を形成して各画素を封止した。

【0049】この有機EL表示装置を 20 mA/cm^2 の電流密度で駆動させたときの輝度半減寿命は1200時間であった。

【0050】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、正孔注入性に優れ、凝集しにくかつ長寿命の有機EL素子を与える有機EL正孔注入層用インクおよびその製造方法、有機EL表示装置の製造方法ならびに有機EL表示装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態にかかる有機EL表示装置を示す断面図。

【図2】本発明の実施例1における有機EL表示素子を示す断面図。

【図3】本発明の実施例1におけるインクAのゲルバーミエーションクロマトグラムを示す図。

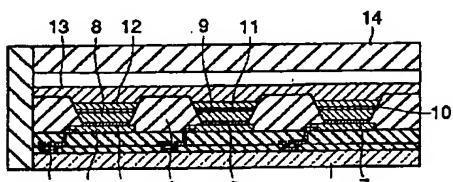
【図4】本発明の比較例におけるインクGのゲルバーミ

エーションクロマトグラムを示す図。

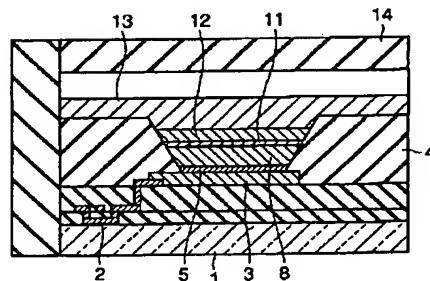
【符号の説明】

- 1 … 基板
- 2 … パソジスタ
- 3 … 透明電極
- 4 … 隔壁
- 5 … 正孔注入層
- 6 … 正孔注入層
- 7 … 正孔注入層
- 8 … ポリマー発光層 (R)
- 9 … ポリマー発光層 (G)
- 10 … ポリマー発光層 (B)
- 11 … バッファ層
- 12 … カソード
- 13 … 銀電極
- 14 … 封止膜

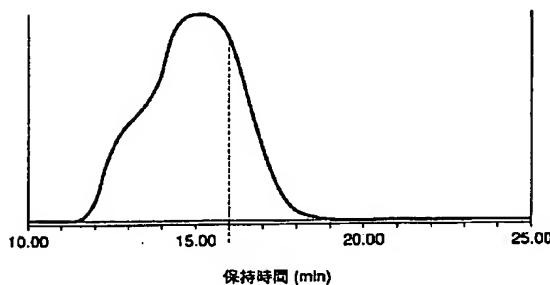
【図1】



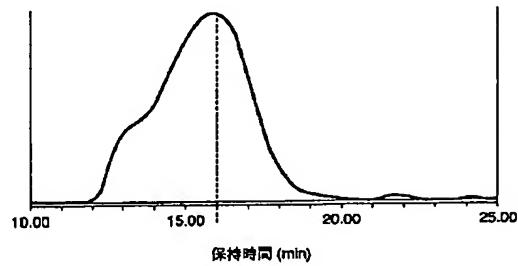
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 長谷川 励

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 榎本 信太郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(8) 003-297581 (P2003-ch\$81

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB11 AB18 CB04 DB03
FA01
4J039 AD03 AE10 BA18 CA06 GA24